

Кинетическое исследование и оптимизация каталитических процессов пероксидной делигнификации древесины осины

*Б.Н. Кузнецов^{1,2}, Н.В. Чесноков¹, Н.В. Гарынцева¹, И.Г. Судакова¹,
А.В. Пестунов¹, Л. Дьякович³, К. Пинель³*

Аннотация

Установлено, что основные закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины осины в интервале температур 70–100 °С аналогичны для растворенного (H_2SO_4) и твердого (TiO_2) катализаторов. С ростом температуры делигнификации, концентраций пероксида водорода, уксусной кислоты, величины гидромодуля, продолжительности процесса происходит увеличение содержания целлюлозы и снижение остаточного лигнина в целлюлозных продуктах. Одновременно наблюдается уменьшение выхода целлюлозного продукта независимо от природы катализатора. Процессы делигнификации удовлетворительно описываются уравнением первого порядка. Достаточно высокие значения энергии активации (88 кДж/моль для H_2SO_4 и 75 кДж/моль для TiO_2) указывают на отсутствие значительных внешне диффузионных ограничений в выбранных условиях каталитической делигнификации древесины осины. Расчетными методами определены оптимальные условия получения из древесины осины целлюлозных продуктов с низким содержанием остаточного лигнина. Методами ИКС, РФА и РЭМ показано, что полученные из древесины осины целлюлозные продукты имеют структуру, аналогичную структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы. В результате выполненного исследования проведена оптимизация процессов пероксидной делигнификации древесины осины и показана возможность получения в мягких условиях (температура 100 °С, атмосферное давление) качественного целлюлозного продукта при замене сернокислотного катализатора на безопасный и более технологичный катализатор TiO_2 .

Ключевые слова: древесина осины, пероксидная делигнификация, катализаторы.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы делигнификации древесного сырья широко используют для получения целлюлозы, бумаги, химических волокон и эфиров целлюлозы [1 - 3].

Существенные недостатки традиционных промышленных технологий производства целлюлозы заключаются в том, что они наносят значительный ущерб окружающей среде, не обеспечивают переработку в товарные продукты других

компонентов древесины, таких как лигнин и гемицеллюлозы, а также требуют использования только качественной древесины [4 - 6].

Перспективные направления в разработке новых более эффективных процессов получения целлюлозы связаны с использованием экологически безопасных реагентов и катализаторов. В частности, применение органосольVENTных методов делигнификации позволяют достичь следующих технологических преимуществ по сравнению с традиционными технологиями [7 - 10]:

- возможность комплексной переработки древесины с утилизацией гемицеллюлоз и низкомолекулярного лигнина;
- расширение сырьевой базы производства целлюлозы за счет использования некондиционной древесины и древесных отходов;
- возможность регенерации органических растворителей при небольших затратах энергии.

Отсутствие вредных стоков, дурнопахнущих газов и замкнутый технологический цикл производства обеспечивают экологическую безопасность органосольVENTных процессов делигнификации.

В качестве среды для проведения органосольVENTных процессов используются различные органические протонные (спирты, органические кислоты, глицерин, этиленгликоль) и апротонные (диоксан, ацетон, диметилсульфоксид) органические растворители, а также их смеси с водой.

Интенсификация органосольVENTных процессов делигнификации древесины достигается в присутствии таких окислителей, как кислород, пероксид водорода, озон, низшие алифатические надкислоты [11 - 15].

Пероксидное окисление лигнина древесины в органических и водно-органических средах значительно ускоряется в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов возможно применение неорганических кислот и соединений переходных металлов.

К настоящему времени авторами выполнено систематическое исследование процессов каталитической делигнификации древесины в среде уксусная кислота – пероксид водорода при повышенных концентрациях пероксида водорода, давлениях и температурах [16 - 19].

Осуществлен подбор условий пероксидной каталитической делигнификации при температурах 120-130°C, обеспечивающих эффективную деполимеризацию древесного лигнина разбавленными водными растворами, содержащими 20 – 25 % CH_3COOH и 4 – 6

% H_2O_2 . Для ускорения процессов делигнификации в этой среде были использованы растворенные и твердые катализаторы (H_2SO_4 , H_2MoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, TiO_2).

Однако, при повышенных температурах возрастает вклад побочных реакций конденсации низкомолекулярных продуктов пероксидной делигнификации древесины, приводящих к образованию, так называемого «псевдолигнина» [20].

Авторами показана возможность существенного снижения температуры пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализатора 2 % H_2SO_4 путем уменьшения вклада диффузионных ограничений процесса [21]. В результате выполненных кинетических исследований установлено, что использование мелкой фракции древесных опилок (0,25 – 0,5 мм), высокого гидромодуля (массовое отношение жидкость / твердое), равного 10 – 15 и интенсивного перемешивания реакционной смеси позволяет обеспечить режим процесса, близкий к кинетическому.

Применение сернокислотного катализатора, в процессе пероксидной делигнификации осложняется его высокой коррозионной активностью и повышенной токсичностью. Кроме того, катализатор H_2SO_4 интенсифицирует гидролиз целлюлозы, что снижает её выход в процессе пероксидной делигнификации древесины. В отличие от H_2SO_4 , твердый катализатор TiO_2 не обладает указанными недостатками.

В настоящей работе изучена возможность замены сернокислотного катализатора пероксидной делигнификации древесины на безопасный и более технологичный катализатор TiO_2 , в мягких условиях процесса (температура ≤ 100 °С, атмосферное давление).

С этой целью сопоставлены кинетические закономерности и проведена оптимизация процессов пероксидной делигнификации древесины осины в среде уксусная кислота – вода в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 при температурах 70 – 100 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция 2 – 5 мм) древесины осины (*Populus tremula L.*). Химический состав древесины осины (% мас.): целлюлоза 46,1, лигнин 21,2, гемицеллюлозы 24,5, экстрактивные вещества 7,5, зола 0,4.

В качестве катализаторов применяли суспензию промышленного TiO_2 (ГОСТ 9808-84) со средним размером частиц 10 мкм, фазовым составом 92 % рутил, 8 % анатаз и площадью поверхности по БЭТ 3 м² / г, а также H_2SO_4 марки х.ч. (ГОСТ 4204-77), плотность 1,84 г/мл.

Для приготовления делигнифицирующего раствора использовали уксусную кислоту (ГОСТ 61-75) марки «химически чистая», пероксид водорода (ГОСТ 177-88) и

дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72). Все химические реактивы были закуплены в ЗАО «Химреактивснаб» (Россия).

Делигнификацию древесных опилок проводили в стеклянном реакторе объемом 250 мл, снабженным механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Осиновые опилки (10 г) загружали в реактор, приливали раствор, содержащий смесь уксусной кислоты, пероксида водорода и дистиллированной воды, затем добавляли катализатор H_2SO_4 или TiO_2 . Реакционную смесь интенсивно перемешивали (700 об./мин.) при заданной температуре (70 – 100 °С) в течение 1 – 4 ч. Состав реакционного раствора варьировали в следующих пределах: пероксид водорода 2–6 % мас., уксусная кислота 15–40 % мас., гидромодуль (ГМ) 5–15. Температуру реакции поддерживали с помощью термостата «Термекс» (Томск, Россия). Количество катализатора H_2SO_4 составляло 2 % мас., катализатора TiO_2 – 1 % мас. После завершения делигнификации, твердый остаток отделяли фильтрованием под вакуумом на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 105 °С до постоянной массы.

Активность катализаторов в процессе делигнификации оценивали по содержанию остаточного лигнина в целлюлозном продукте.

Выход целлюлозного продукта определяли весовым методом и рассчитывали по уравнению:

$$Y = \frac{m}{m_0} \times 100,$$

где Y – выход целлюлозного продукта, % мас.;

m – масса абсолютно сухого целлюлозного продукта, г;

m_0 – масса абсолютно сухой древесины, г.

Содержание целлюлозы, остаточного лигнина и гемицеллюлоз в целлюлозных продуктах определяли по стандартным методикам, описанным в [23].

Рентгенограммы образцов целлюлозы получали с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с излучением $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ нм). Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов 2θ от 5 до 70° с шагом 0,01°, на образцах порошковой целлюлозы в кювете диаметром 2,5 см.

Индекс кристалличности целлюлозы рассчитывали из соотношения высот между интенсивностью кристаллического пика и суммарной интенсивностью после вычитания фонового сигнала [24].

Регистрацию ИК спектров в области 4000-400 см^{-1} осуществляли на ИК-Фурье спектрометре фирмы Bruker Tensor 27 (Красноярского центра коллективного пользования СО РАН). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета

программы OPUS/YR (версия 2.2). Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 4 мг образца в матрице бромистого калия.

Электронномикроскопическое исследование образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM 7001 F фирмы JEON.

Состав бензол-растворимой фракции жидких продуктов делигнификации древесины осины определяли с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40-250 °C (скорость увеличения температуры 3 °C/мин). Идентификацию проводили с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Экспериментальная оптимизация процессов каталитической пероксидной делигнификации древесины осины

Проведены исследования по изучению влияния условий каталитической делигнификации древесины осины (температуры, содержания пероксида водорода и уксусной кислоты в реакционной смеси, гидромодуля и продолжительности процесса) на выход и состав целлюлозных продуктов, образующихся в присутствии катализаторов 2 % мас. H_2SO_4 и 1 % мас. TiO_2 . Установленные закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины аналогичны для растворенного и твердого катализаторов.

С ростом температуры делигнификации от 70 до 100 °C происходит снижение содержания в целлюлозных продуктах остаточного лигнина и гемицеллюлоз при одновременном возрастании содержания целлюлозы (табл.1). Независимо от природы катализатора, наиболее качественные целлюлозные продукты, содержащие от 90,3 до 93,5 % мас. целлюлозы и от 2,1 до 0,6 % мас. лигнина образуются при температурах делигнификации 90 – 100 °C (табл.1). Выход целлюлозного продукта снижается в интервале температур делигнификации 70 – 100 °C от 61,3- 60,8 % мас. (70 °C) до 50,6 - 49,3 % мас. (100 °C).

Таблица 1. Влияние температуры каталитической делигнификации древесины осины на выход и состав целлюлозных продуктов.

| Температура, °C | Выход целлюлозного продукта, % ^{*1} | | Состав целлюлозного продукта, % ^{*2} | | | | | |
|--------------------|--|---|---|---------------------------------|--|---------------------------------|--|---------------------------------|
| | 2 % мас. H ₂ SO ₄ ^{*3} | 1 % мас. TiO ₂ ^{*4} | целлюлоза | | гемицеллюлозы | | лигнин | |
| | | | 2 % мас. H ₂ SO ₄ | 1 % мас. TiO ₂ | 2 % мас. H ₂ SO ₄ | 1 % мас. TiO ₂ | 2 % мас. H ₂ SO ₄ | 1 % мас. TiO ₂ |
| 70 | 61,3 | 60,8 | 75,1 | 75,7 | 8,3 | 8,9 | 15,6 | 15,1 |
| 80 | 54,6 | 54,6 | 84,3 | 84,4 | 8,0 | 7,6 | 6,3 | 7,7 |
| 90 | 51,0 | 51,0 | 90,3 | 90,3 | 7,7 | 7,3 | 1,3 | 2,1 |
| 100 | 50,6 | 49,3 | 91,1 | 93,5 | 7,4 | 5,5 | 0,6 | 0,7 |

^{*1} от абс. сухой древесины; ^{*2} от абс. сухого целлюлозного продукта; ^{*3} катализатор H₂SO₄ – H₂O₂ 4% мас., CH₃COOH 25% мас., ГМ 10, 4ч; ^{*4} катализатор TiO₂ – H₂O₂ 5 % мас., CH₃COOH 25 % мас., ГМ 15, 4ч

Влияние продолжительности процессов пероксидной делигнификации древесины осины, катализируемых 2 % мас. H₂SO₄ и 1 % мас. TiO₂, на выход и состав образующихся целлюлозных продуктов иллюстрируется данными, приведенными в таблице 2.

Увеличение продолжительности делигнификации древесины при температуре 100 °C от 2 до 4 часов существенно снижает содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте (до 0,6 – 0,7 % мас.) и повышает содержание в нем целлюлозы (до 91,1 – 93,5 % мас.). Выход целлюлозного продукта при этом снижается от 52,7 – 52,2 % мас. (2 часа) до 50,6 – 49,3 % мас. (4 часа).

Таблица 2. Влияние продолжительности каталитической делигнификации древесины осины при температуре 100 °C на выход и состав целлюлозных продуктов.

| Катализатор | Продолжительность процессов, ч | Выход целлюлозного продукта, % ^{*3} | Состав целлюлозного продукта, % ^{*4} | | |
|--|-----------------------------------|--|---|--------|---------------|
| | | | целлюлоза | лигнин | гемицеллюлозы |
| 2 % мас. H ₂ SO ₄ ^{*1} | 2 | 52,7 | 87,4 | 6,5 | 7,8 |
| | 3 | 50,9 | 90,4 | 3,5 | 7,7 |
| | 4 | 50,6 | 91,1 | 0,6 | 7,4 |
| 1 % мас. TiO ₂ ^{*2} | 2 | 52,2 | 88,3 | 6,1 | 7,0 |
| | 3 | 50,8 | 90,7 | 2,1 | 6,9 |
| | 4 | 49,3 | 93,5 | 0,7 | 5,5 |

^{*1} - H₂O₂ 4 % мас., CH₃COOH 25% мас., ГМ 10; ^{*2} - H₂O₂ 5 % мас., CH₃COOH 25 % мас., ГМ 15; ^{*3} - от абс. сухой древесины; ^{*4} - от абс. сухого целлюлозного продукта

Обнаружено, что значительное влияние на выход и состав целлюлозных продуктов оказывает величина таких параметров процесса каталитической делигнификации как начальные концентрации пероксида водорода и уксусной кислоты в реакционной среде, а также значение гидромодуля (ГМ).

При невысокой начальной концентрации пероксида водорода (2 % масс.) образуются целлюлозные продукты с повышенным содержанием остаточного лигнина (рис.1). Увеличение концентрации H_2O_2 до 4 – 5 % мас. позволяет получить целлюлозу с содержанием остаточного лигнина менее 1 % мас. при выходе целлюлозного продукта около 50 % от массы исходной древесины (рис.1).

Изучение влияния концентрации уксусной кислоты на процесс каталитической делигнификации древесины осины показало, что для получения целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина ее содержание в реакционной среде должно составлять не менее 20 % мас. (рис.2).

Возможно, что уксусная кислота выступает в качестве растворителя продуктов пероксидной делигнификации лигнина и способна осуществлять эту роль только при её концентрации в варочном растворе не менее 20 % мас.

Гидро модуль процесса (отношение жидкость/твердое) является важным параметром, определяющим возможность осуществления жидкофазных процессов в кинетической или внешне диффузионной области. Было обнаружено, что при низком гидро модуле (ГМ) процесса каталитической делигнификации древесины равным 5, образуются целлюлозные продукты с высоким содержанием остаточного лигнина (рис.3). Одной из возможных причин этого является затрудненная диффузия реагентов и продуктов деполимеризации лигнина, способствующая образованию так называемого «псевдолигнина» за счет усиления вклада побочных реакций конденсации.

При увеличении гидро модуля с 5 до 15 происходит снижение содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте при одновременном уменьшении его выхода (рис.3).

Таким образом, при использовании катализаторов 2 % мас. H_2SO_4 и 1 % мас. TiO_2 , повышение температуры процесса от 70 до 100 °С, концентрации H_2O_2 от 2 до 6 % мас., концентрации CH_3COOH от 15 до 25 % мас., гидро модуля от 5 до 15, продолжительности от 1 до 4 часов приводит к снижению содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте (до 0,6 - 0,7 % мас.) и к увеличению содержания в нем целлюлозы (до 91,1 - 93,5 % мас.). Однако, одновременно наблюдается уменьшение выхода целлюлозного продукта примерно до 50 % мас. в случае использования как растворенного, так и твердого катализатора.

Были сопоставлены кинетические закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии растворенного и твердого катализаторов (рис.4). Установлено, что независимо от природы катализатора динамика удаления лигнина из древесины удовлетворительно описывается уравнением первого порядка:

$$C = C_0 \exp^{-kt}$$

C – концентрация лигнина в целлюлозном продукте, % масс.

C_0 – исходная концентрация лигнина в древесине осины, % масс.

k – константа скорости реакции, с^{-1} , мин^{-1}

t – время, с (мин)

Рассчитанные константы скорости пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 приведены в таблице 3.

Значения энергии активации процессов каталитической делигнификации древесины осины были определены из зависимостей величины констант скоростей от температуры, построенных в Аррениусовских координатах (рис. 5).

Таблица 3. Константы скорости и энергия активации процессов каталитической пероксидной делигнификации древесины осины

| Температура, °С | Концентрация, % мас. | | Гидромодуль | Константа скорости $k \cdot 10^{-3}$, мин ⁻¹ | Энергия активации, кДж/моль |
|---|-------------------------------|----------------------|-------------|---|--------------------------------|
| | H ₂ O ₂ | CH ₃ COOH | | | |
| Катализатор 2 % мас. H ₂ SO ₄ | | | | | |
| 70 | 4 | 25 | 10 | 1,6 | 88 |
| 80 | | | | 4,6 | |
| 90 | | | | 11,8 | |
| 100 | | | | 14,3 | |
| Катализатор 1 % TiO ₂ | | | | | |
| 70 | 5 | 25 | 15 | 0,9 | 75 |
| 80 | | | | 4,0 | |
| 90 | | | | 8,3 | |
| 100 | | | | 12,2 | |

Достаточно высокие значения энергии активации (88 и 75 кДж/моль) указывают на отсутствие значительных внешне диффузионных ограничений в выбранных условиях проведения процесса делигнификации древесины осины, как в случае использования растворенного катализатора H_2SO_4 , так и суспензии твердого катализатора TiO_2 .

2 Математическая оптимизация процессов каталитической пероксидной делигнификации древесины осины

Математическую оптимизацию процессов каталитической делигнификации древесины осины проводили с использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE (Design of Experiment)* [25].

Полученные экспериментальные данные позволили установить, что для достижения высокого выхода целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина

целесообразно осуществлять процесс пероксидной делигнификации древесины при температуре 100 °С. При этом наибольшее влияние на выход и состав целлюлозного продукта оказывают концентрация пероксида водорода в реакционном растворе и гидромодуль процесса делигнификации.

Поэтому в качестве независимых переменных использовали два фактора: концентрацию H_2O_2 в реакционном растворе (X_1) и гидромодуль процесса делигнификации (X_2). Фиксированные параметры: температура 100°С, продолжительность процесса 4 часа, концентрация CH_3COOH 25% мас. В качестве выходных параметров использовали содержание целлюлозы (Y_1) и остаточного лигнина (Y_2) в целлюлозном продукте.

Результаты реализации матрицы планирования эксперимента приведены в таблице 4.

Таблица 4. Матрица планирования эксперимента по делигнификации древесины осины и результаты ее реализации.

| № опыта | Концентрация H_2O_2 , % мас. (X_1) | ГМ (X_2) | Катализаторы | | | |
|---------|--|--------------|---|------------------|---------------------|------------------|
| | | | 2 % мас. H_2SO_4 | | 1 % мас. TiO_2 | |
| | | | Содержание в целлюлозном продукте, % мас. | | | |
| | | | Целлюлоза (Y_1) | Лигнин (Y_2) | Целлюлоза (Y_1) | Лигнин (Y_2) |
| 1 | 3 | 5 | 81,5 | 6,3 | 78,3 | 6,8 |
| 2 | 4 | 5 | 90,2 | 4,3 | 87,2 | 5,1 |
| 3 | 5 | 5 | 90,9 | 2,0 | 90,9 | 1,8 |
| 4 | 3 | 10 | 87,4 | 5,9 | 88,2 | 4,5 |
| 5 | 4 | 10 | 91,1 | 0,6 | 91,2 | 1,3 |
| 6 | 5 | 10 | 91,4 | 0,4 | 93,0 | 1,2 |
| 7 | 3 | 15 | 90,4 | 3,4 | 91,8 | 1,6 |
| 8 | 4 | 15 | 91,5 | 0,8 | 93,5 | 0,8 |
| 9 | 5 | 15 | 91,9 | 0,6 | 94,2 | 0,6 |

Дисперсионный анализ показал, что в границах принятых условий эксперимента существенный вклад в суммарную дисперсию вносят оба фактора: концентрация пероксида водорода в реакционном растворе – X_1 и гидромодуль процесса – X_2 . На это указывают высокие значения дисперсионных отношений F , называемые также эффективностями влияния. Влияние источника дисперсии на выходной параметр считается статистически значимым, если уровень значимости $P < 0,05$, соответствующий доверительной вероятности 95 %.

Зависимости содержания целлюлозы в целлюлозном продукте от переменных факторов процессов каталитической пероксидной делигнификации древесины хорошо аппроксимируются следующими уравнениями регрессии:

$$Y_1 = 16,456 + 28,583 \times X_1 + 2,343 \times X_2 - 2,833 \times X_1^2 \quad \text{для катализатора } H_2SO_4 \quad (1)$$

$$Y_1 = 24,656 + 18,267 \times X_1 + 3,997 \times X_2 - 0,51 \times X_1 \times X_2 \quad \text{для катализатора } TiO_2 \quad (2)$$

На удовлетворительные прогностические свойства полученных уравнений регрессии указывают достаточно высокие значения коэффициента детерминации - 92,8 % и 97,8 % для катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 , соответственно.

На рис. 6 представлены графические отображения зависимости выходного параметра Y_i от переменных факторов X_i и X_2 в виде поверхностей отклика.

Для сернокислотного катализатора максимально прогнозируемое значение содержания целлюлозы в продукте составляет 92,3% и достигается в точке, соответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация H_2O_2 в реакционном растворе – 4,1 %, гидромодуль процесса – 10,7. Для катализатора TiO_2 прогнозируемое значение содержания целлюлозы в целлюлозном продукте равно 94,1% при следующих значениях переменных факторов: концентрация H_2O_2 в реакционном растворе – 4,9 %, гидромодуль процесса – 14,6.

В суммарную дисперсию выходного параметра Y_2 – остаточное содержание лигнина в целлюлозном продукте, согласно результатам дисперсионного анализа, практически равный вклад вносят как концентрация H_2O_2 в реакционном растворе, так и гидромодуль процесса.

Данные дисперсионного анализа свидетельствуют о хороших прогностических свойствах моделей: высокий коэффициент детерминации (94,1 % и 94,3 % для катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 соответственно) и низкие уровни значимости (P – критерий < 0,05).

Зависимость содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса делигнификации хорошо аппроксимируется следующими уравнениями:

$$Y_2 = 25,191 - 9,524 \times X_1 - 0,876 \times X_2 + 1,133 \times X_1^2 \quad \text{для катализатора } H_2SO_4 \quad (3)$$

$$Y_2 = 27,978 - 7,05 \times X_1 - 1,347 \times X_2 \quad \text{для катализатора } TiO_2 \quad (4)$$

Хорошее соответствие вычисленных по уравнениям (3), (4) и измеренных значений выходных параметров свидетельствуют об адекватности уравнений регрессии результатам наблюдений и позволяет использовать их в качестве математических моделей изучаемого процесса.

Поверхности отклика значений остаточного содержания лигнина в целлюлозном продукте от переменных факторов – концентрации пероксида водорода X_1 и гидромодуля X_2 представлены на рис. 7

Для катализатора H_2SO_4 минимальное прогнозируемое значение остаточного содержания лигнина в целлюлозном продукте составляет 0,3 % в изученной области факторного пространства и достигается в точке, соответствующей значениям переменных факторов: концентрация H_2O_2 в реакционном растворе 4,3 %, гидромодуль процесса 11,3. Для катализатора TiO_2 прогнозируемое значение остаточного содержания лигнина в целлюлозном продукте равно 0,4 % при значении переменных факторов: концентрация H_2O_2 в реакционном растворе 4,9 %, гидромодуль процесса 13,6.

3. Состав и строение продуктов каталитической пероксидной делигнификации древесины осины

Образцы целлюлозных продуктов, полученные в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 изучены методом ИК- спектроскопии, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии.

В ИК-спектрах обоих образцов (рис. 8) присутствуют характеристические полосы поглощения в области 3000-3600, 2700-3000, 1500-1300, 1000-1200 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям -ОН и -CH₂-CH₂ групп и деформационным и валентным колебаниям СО и С-О-С целлюлозного кольца соответственно[26]. Адсорбированная вода проявляется полосой поглощения в области 1630-1640 cm^{-1} . Присутствие в образцах остатков гемицеллюлоз проявляется полосой поглощения при 1720 cm^{-1} [27].

Дифрактограммы образцов, целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 , а также образца промышленной микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) практически идентичны (рис.9).

Индексы кристалличности, рассчитанные по отношению интенсивности рассеивания от кристаллической области к общей интенсивности рассеивания рентгеновских лучей [24], для обоих образцов целлюлозного продукта совпадают и равны 0,68. По уравнению Шерера [28] были определены средние размеры кристаллитов полученных целлюлозных продуктов. Для целлюлозного продукта, полученного с использованием катализатора TiO_2 , размер кристаллита по нормали к плоскости (002)

составляет 3,1 нм; для целлюлозного продукта, полученного с использованием катализатора H_2SO_4 – 2,9 нм.

Согласно данным растровой электронной микроскопии образцы целлюлозы, полученные пероксидной делигнификацией древесины осины, состоят из микрофибрилл различной длины. Некоторые микрофибриллы собраны в агрегаты длиной от 140 до 270 мкм (рис. 10).

Морфология частиц в образцах целлюлозы из древесины осины во много аналогична наблюдаемой в случае промышленной микрокристаллической целлюлозы «Vivapur», в которой длина агрегатов микрофибрилл составляет 100-160 мкм.

Таким образом, согласно результатам выполненного исследования, образцы целлюлоз, полученных каталитической пероксидной делигнификацией древесины осины в оптимальных условиях процесса, имеют структуру микрокристаллической целлюлозы.

Известно, что катализаторы на основе переходных металлов могут генерировать из пероксида водорода реакционно-способные радикальные частицы, которые способны осуществлять деполимеризацию лигнина [29]. Реакции гетерогенно-каталитического пероксидного окисления с раскрытием ароматического кольца интенсифицируются в кислой среде [30].

Образующиеся в процессе пероксидного окисления лигнина о-хиноновые структуры преимущественно окисляются в муконовые кислоты, в то время как п-хиноновые структуры могут превращаться в четырехатомные кислоты (малеиновую, фумаровую, яблочную кислоты) [29].

Нами обнаружено, что концентрирование отработанного щелока процесса пероксидной делигнификации древесины осины и последующее добавление к нему воды не приводит к осаждению растворенного лигнина, что указывает на его глубокое окисление до низкомолекулярных водорастворимых веществ. При добавлении к отработанному щелоку избытка этанола происходит осаждение гемицеллюлоз, которые идентифицированы методом ИК-спектроскопии.

В ИК спектрах выделенных гемицеллюлоз наблюдаются полосы поглощения, характерные для гемицеллюлоз древесины [31]. В частности, интенсивная полоса поглощения при 1048 см^{-1} , соответствует C–O-валентным колебаниям и является характерной для (1→4)-β-ксиланов. Наличие полосы поглощения в области 898 см^{-1} свидетельствует о β-конфигурации остатков D-ксилопираноз, входящих в состав гемицеллюлоз древесины осины [32].

Состав низкомолекулярных растворимых продуктов деструкции изучен методом хромато-масс-спектрометрии. Основными соединениями (до 80 % отн.) в составе

растворимых продуктов пероксидной делигнификации древесины осины являются моносахариды (в присутствии катализатора H_2SO_4 : ксилоза – 36,4; арабиноза – 13,7; манноза – 17,5; талоза – 12,4; в присутствии катализатора TiO_2 : ксилоза – 30,9; арабиноза – 29,8; талоза – 2,5; глюкоза – 7,1; рибоза – 9,1).

Ароматические соединения в обоих случаях представлены п – гидрокси бензойной кислотой: 2% отн. в случае использования катализатора H_2SO_4 и 6 % отн. при использовании катализатора TiO_2 .

В процессе пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализатора TiO_2 образуются двухосновные кислоты: фумаровая ($\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$) – 1,2 % отн., яблочная ($\text{COOH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$) - 1,9 % отн. и азелаиновая ($\text{COOH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$) – 1,8 % , при суммарном содержании органических кислот 6 – 8 % отн..

При использовании в качестве катализатора H_2SO_4 образуются: фумаровая (9,09 % отн.), γ - гидроксипутановая (5,79 % отн.), адипиновая (1,27 % отн.), азелаиновая (1,60 % отн.), пальмитиновая (1,12 % отн.) кислоты в суммарном количестве до 18,9 % отн.

Ближние кинетические закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины осины в среде уксусная кислота – вода свидетельствуют в пользу аналогичного механизма окислительной деструкции лигнина древесины осины в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 . При этом наиболее вероятен радикальный механизм пероксидного окисления лигнина с участием гидроксильных и пероксидных радикалов, генерируемых в присутствии катализаторов.

Предполагаемый механизм пероксидной деструкции лигнина в присутствии твердого катализатора TiO_2 включает генерирование гидроксильных и пероксидных радикалов из пероксида водорода на поверхности TiO_2 и их последующую диффузию к поверхности частиц древесины [19]. Для подтверждения этого предположения была сопоставлена динамика разложения пероксида водорода в среде « $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ » при различных температурах в отсутствии катализатора и в присутствии 1 % мас. TiO_2 (рис. 11).

Из сопоставления полученных данных следует, что катализатор TiO_2 ускоряет разложение H_2O_2 , а следовательно, интенсифицирует генерацию радикалов в среде пероксид водорода – уксусная кислота – вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставлены кинетические закономерности и проведена оптимизация процессов пероксидной делигнификации древесины осины в среде уксусная кислота – вода в присутствии растворенного катализатора 2 % мас. H_2SO_4 и суспензии твердого катализатора 1 % мас. TiO_2 .

Установлено, что основные закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины осины аналогичны для растворенного и твердого катализаторов. С ростом температуры делигнификации от 70 до 100 °С, концентраций пероксида водорода от 2 до 6 % мас., уксусной кислоты от 15 до 25 % мас., величины гидромодуля от 5 до 15, продолжительности процесса от 2 до 4 часов происходит увеличение содержания целлюлозы и снижение остаточного лигнина в целлюлозных продуктах. Одновременно наблюдается уменьшение выхода целлюлозного продукта независимо от природы катализатора. Наиболее качественные целлюлозные продукты, содержащие до 93,5 % мас. целлюлозы и менее 1 % мас. остаточного лигнина, образуются с выходом около 50 % от массы исходной древесины при температуре пероксидной делигнификации 100 °С.

Установлено, что кинетические закономерности процессов пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 во многом аналогичны. Процессы делигнификации удовлетворительно описываются уравнением первого порядка. Определенные значения констант скоростей и энергий активации являются сопоставимыми. Достаточно высокие значения энергии активации (88 кДж/моль для H_2SO_4 и 75 кДж/моль для TiO_2) указывают на отсутствие значительных внешне диффузионных ограничений в выбранных условиях каталитической делигнификации древесины осины.

Получены математические модели (уравнения регрессии) адекватно описывающие процессы пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 . Рассчитаны оптимальные условия получения целлюлозных продуктов с содержанием остаточного лигнина (≤ 1 % мас.): для катализатора $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ 4% мас.; CH_3COOH 25 % мас., ГМ 10, 100°С, 4 ч; для катализатора $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ 5% мас.; CH_3COOH 25 % мас., ГМ 15, 100°С, 4 ч.

Методами ИКС, РФА и РЭМ показано, что полученные из древесины осины целлюлозные продукты имеют структуру, аналогичную структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы. Растворенные продукты пероксидной делигнификации древесины осины содержит до 80 % отн. моносахаридов. В составе низкомолекулярных продуктов содержится мало ароматических соединений. Фрагменты

деструкции лигнина в основном представлены органическими кислотами, содержание которых достигает 8 % отн. в случае использования катализатора TiO_2 , и 19 % в присутствии катализатора H_2SO_4 .

Таким образом, в результате выполненного исследования проведена оптимизация процессов пероксидной делигнификации древесины осины и показана возможность получения в мягких условиях(температура 100 °С, атмосферное давление) качественного целлюлозного продукта при замене сернокислотного катализатора на безопасный и более технологичный катализатор TiO_2 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10326).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bajpai P. Pulp and Paper Industry. Energy Conversion.:Elsevier, 2016. 260 pp.
2. Gullichsen J., Fogelholm C. J. Papermaking Sciences and Technology, 6A Chemical pulping. Finland.: Tappi Press, 2000. P. 41.
3. Гелес И.С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 499 с.
4. Непенин, Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1990. 600 с.
5. Smook G.A. Handbook for Pulp and Paper Technologists. Vancouver. Canada.: Angus Wilde Publications, 2002. 447pp.
6. Sixta H., Potthast A., Krotschek A.W. Chemical Pulping Processes. In: Handbook of Pulp. Weinheim.: Wiley-VCH Verlag, 2006. Vol.1. P. 109.
7. Pohjanvesi S., Saan K., Poopius- Levlin K., Sundquist J. //8th Int. Symp. Wood and Pulp. Chem. Helsinki, 1995. V.2. P. 154.
8. Jahan M.S., Chowdhury D.A.N., Islam M.K. //Cellulose Chem Technol. 2007. Vol. 41. P. 137-147.
9. Baeza J., Pedreros A., Urizar S. // Cellul. Chem. Technol. 1999. Vol. 33. P. 81.
10. Olier M., Rodrigues F., Santos A., Gilarranz M. // Ind. and Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. №1. P. 34.
11. Evtuguin D.V., Deineko I.P., Neto C. Pascoal // Cellul. Chem. Technol. 1999. Vol. 33. P. 103.
12. Leh C.P., Wanrosli W.D., Zainuddin Z., Tanaka R. // Industrial Crops and Products. 2008. Vol. 28. P. 260.
13. Suchy M., Argyropoulos D. // TAPPI Pulping Process and Product Quality Conference. Boston. USA. 2000. P.384.
14. Argyropoulos D.S. (ed.) Oxidative delignification chemistry: fundamentals and catalysis ACS symposium series. Washington: Oxford University Press. 2001. 533 pp.
15. Tranzil U., Mohammad T., Mohammad A. // Journal of the Chemical Society of Pakistan. 2001. Vol. 23. P. 210.
16. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г. Получение целлюлозы каталитической делигнификацией древесины пероксидом водорода . Монография. Красноярск: Сибирский федеральный университет. 2014. 144с.
17. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kozlov I.A., Taraban'ko V.E., Ivanchenko N.M. // CatalysisToday. 2002. Vol.75. P. 211.

18. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В. // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2007. №12. С. 27.
19. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Кузнецова С.А. // Кинетика и Катализ. 2008. Т.49. № 2. С. 541.
20. Hu F., Jang S., Ragauskas A. // *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 117. P.7.
21. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2013. Vol. 110. P.271.
22. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. // *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 2008. Vol. 94. P.311.
23. S
joöstroöm E., Alern R. (1999) *Analytical Methods in Wood Chemistry. Pulping and Papermaking*. Berlin: Springer-Verlag, 1999. P.
24. P
ark S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. // *Biotechnol. Biofuels*. 2010. Vol. 3. P.10
25. Montgomery D. C., Runger G.C., Hubele N.F. *Engineering Statistics*, 5th E. Wiley, 2011. 546 pp.
26. Hinterstoisser B., Salmén L. // *Cellulose*. 1999. Vol.6. No.3. P. 251.
27. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibers. In: Salih Salih (ed) *Fourier transform—materials analysis*. In Tech, Rijeka. 2012. 260 p.
28. Thakur V.K, Thakur M.K. *Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry*. Taylor & Francis Group. LLC, 2016. 923 p.
29. Ma R., Guo M., Zhang X. // *Biofuel Production ChemSusChem*. 2014. Vol.7. P.412.
30. Triantafyllidis K., Lappas A., Stöcker M. (eds.) *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. Elsevier, 2013. 594 pp.
31. Bian J., Peng F., Xu F., Sun R-C., Kennedy J.F. // *Carbohydrate Polymers*. 2010. Vol. 80. P. 753.
32. Belmokaddem F.Z., Pinel C., Huber P., Petit-Conil M., Perez D.S. // *Carbohydrate Research*. 2011. Vol. 346,P. 2896.

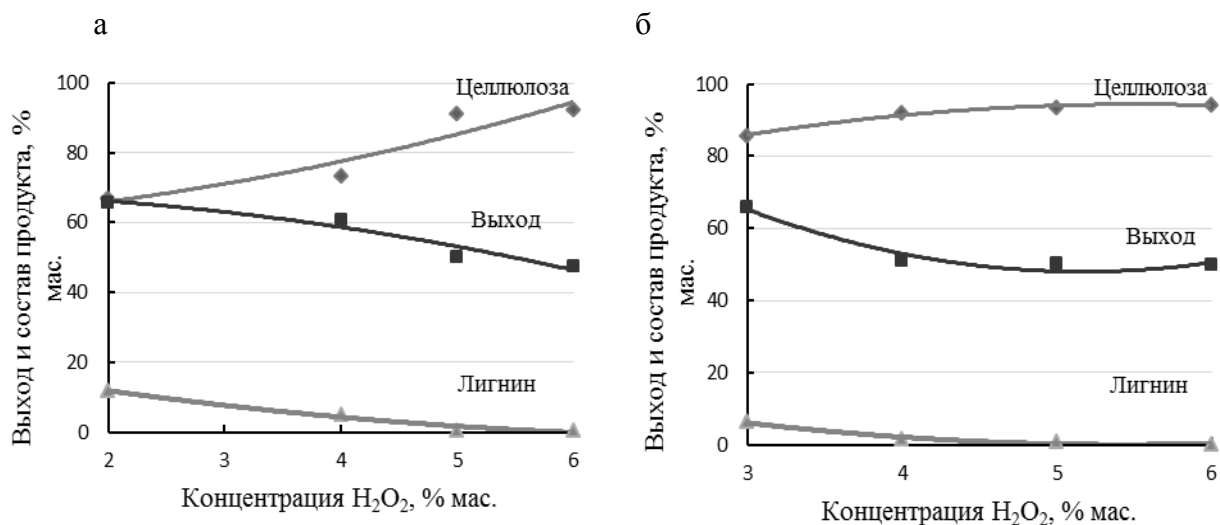


Рисунок 1. Влияние концентрации пероксида водорода на выход и состав целлюлозных продуктов делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов: 2 % мас. H_2SO_4 (а) и 1 % мас. TiO_2 (б) при 100 °С, 4 ч. (а - CH_3COOH 25 % масс, ГМ 10, 100°С, 4 ч.; б - CH_3COOH 25 % масс, ГМ 15, 100°С, 4 ч.)

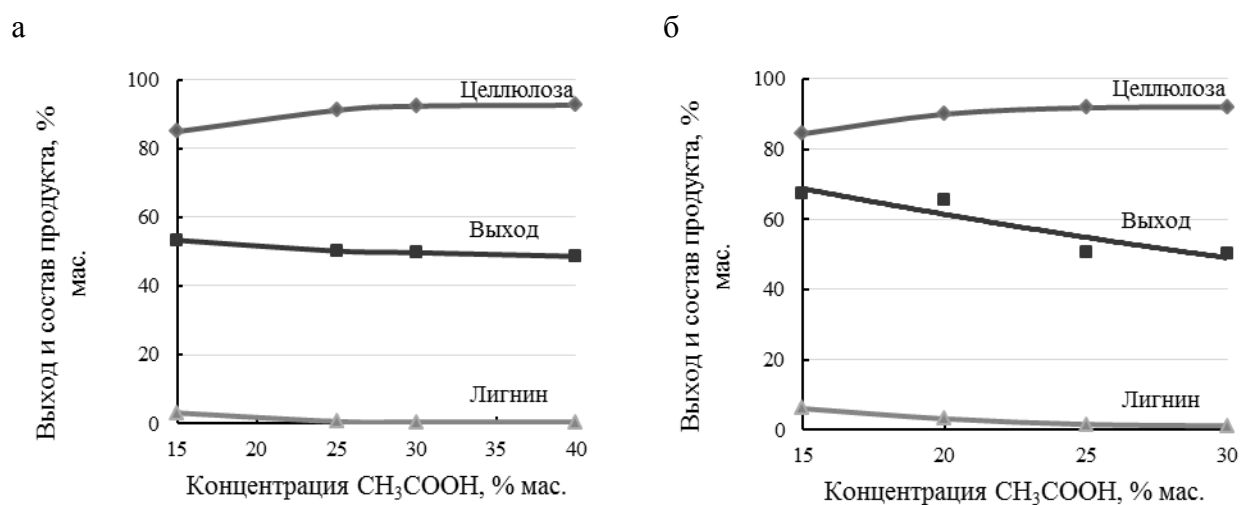


Рисунок 2. Влияние концентрации уксусной кислоты на выход и состав целлюлозных продуктов делигнификации древесины осины в присутствии катализатора: 2 % мас. H_2SO_4 (а) и 1 % мас. TiO_2 (б) при 100 °С, 4 ч. (а - H_2O_2 4% мас., ГМ 10, 100 °С, 4 ч.; б- H_2O_2 5 % мас., ГМ 15, 100 °С, 4 ч.)

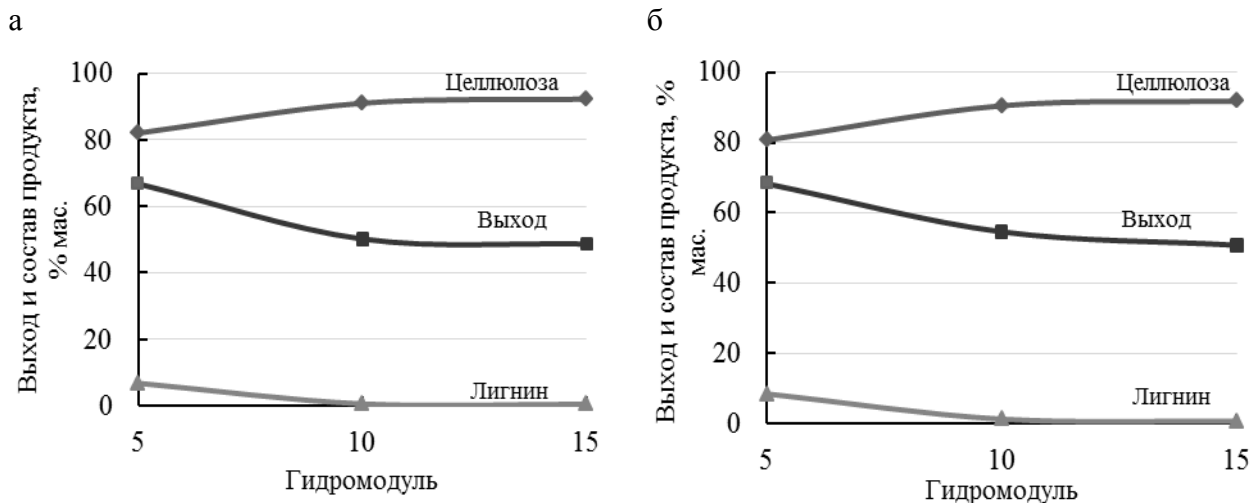


Рисунок 3. Влияние гидро модуля на выход и состав целлюлозных продуктов делигнификации древесины осины в присутствии катализатора: 2 % мас. H₂SO₄ (а) и 1 % мас. TiO₂ (б) при 100 °С, 4 ч. (а – H₂O₂ 4% мас., CH₃COOH 25% мас., 100 °С, 4 ч.; б- H₂O₂ 5 % мас., CH₃COOH 25 % мас., 100 °С, 4 ч.)

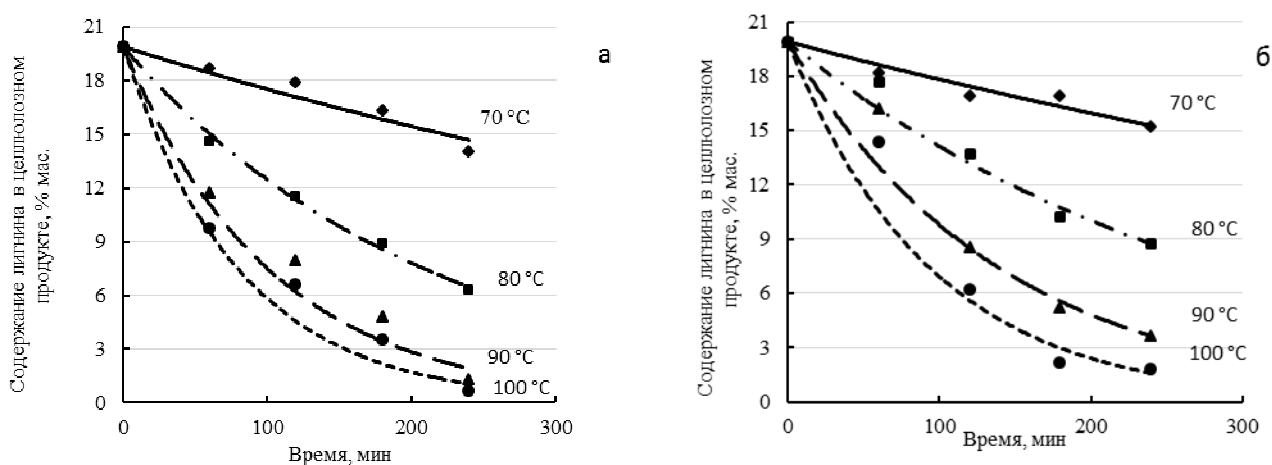


Рисунок 4. Изменение содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах, полученных делигнификацией древесины осины в присутствии катализаторов: 2 % мас. H₂SO₄ (а) и 1 % мас. TiO₂ (б) (а – H₂O₂ 4% мас., CH₃COOH 25% мас., ГМ 10; б - H₂O₂ 5 % мас., CH₃COOH 25 % мас., ГМ 15)

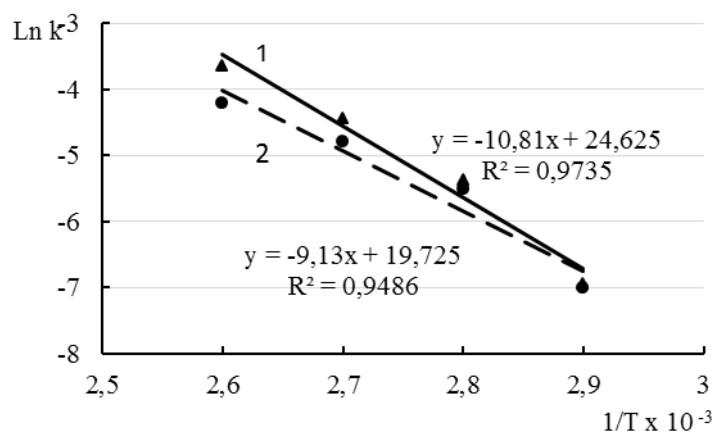


Рисунок 5. Температурные зависимости констант скоростей пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов: 1 – 2 % мас. H_2SO_4 и 2 – 1 % TiO_2 . Условия процессов приведены в таблице 3.

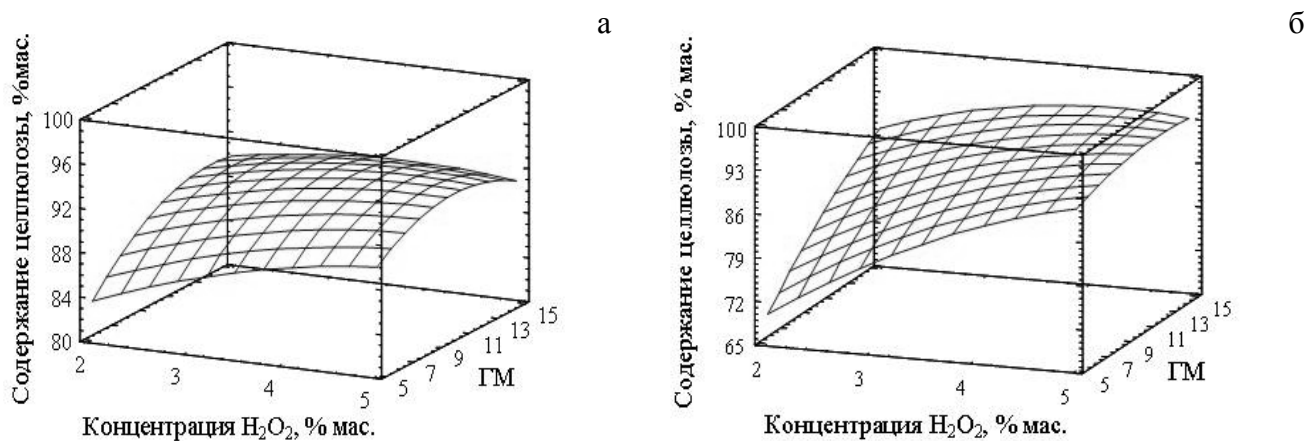


Рисунок 6. Поверхности отклика зависимости содержания целлюлозы в целлюлозном продукте от концентрации H_2O_2 в делигнифицирующем растворе и гидро модуля: а – катализатор H_2SO_4 ; б – катализатор TiO_2 .

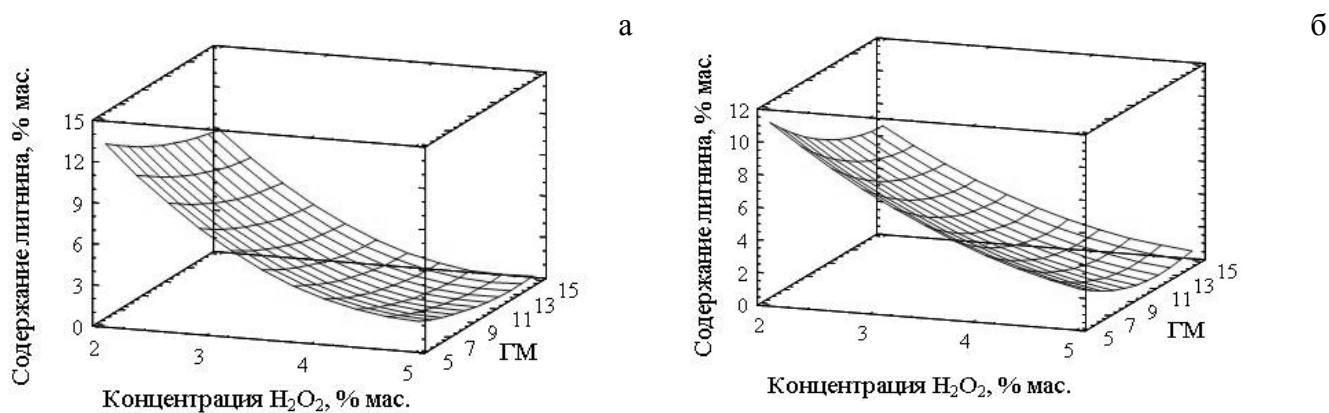


Рисунок 7. Поверхности отклика зависимости содержания лигнина в целлюлозном продукте от концентрации H_2O_2 в делигнифицирующем растворе и гидро модуля: а – катализатор H_2SO_4 2 %

мас.; б – катализатор TiO_2 1 % мас.

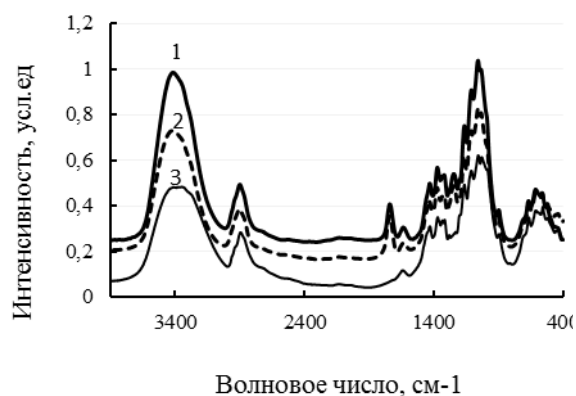


Рисунок 8. ИК спектры образцов целлюлозы, полученных пероксидной делигнификацией древесины осины при 100 °С в присутствии катализаторов TiO_2 (1) и H_2SO_4 (2), а также МКЦ «Vivapur» (3)

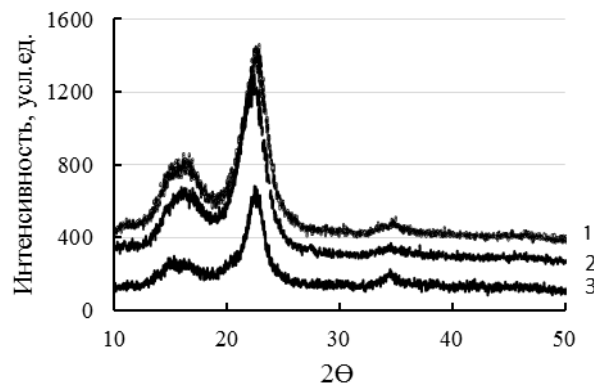


Рисунок 9. Дифрактограммы образцов целлюлозы, полученных пероксидной делигнификацией древесины осины при 100°С в присутствии катализаторов TiO_2 (1) и H_2SO_4 (2), а также МКЦ «Vivapur» (3)

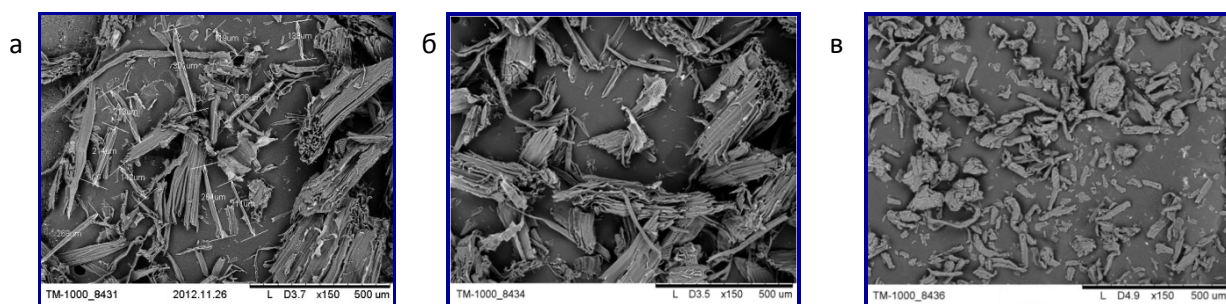


Рисунок 10. РЭМ изображения образцов целлюлозы, полученных пероксидной делигнификацией древесины осины при 100°С в присутствии TiO_2 (а), H_2SO_4 (б) и промышленной МКЦ «Vivapur» (в)

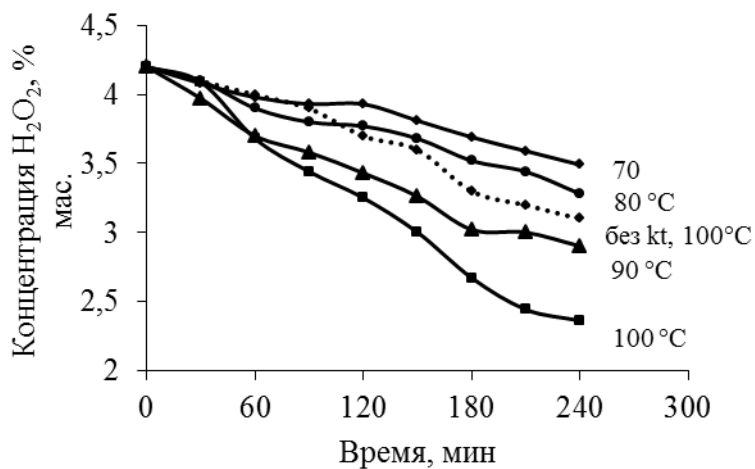


Рисунок 11. Динамика разложения H_2O_2 в среде « $H_2O_2 - CH_3COOH - H_2O$ » при различных температурах (пунктирная кривая – без катализатора; сплошная - в присутствии катализатора TiO_2)

Рисунок 1. Влияние концентрации пероксида водорода на выход и состав целлюлозных продуктов делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов: 2 % мас. H_2SO_4 (а) и 1 % мас. TiO_2 (б) при 100 °С, 4 ч. (а - CH_3COOH 25 % масс, ГМ 10, 100°С, 4 ч.; б - CH_3COOH 25 % масс, ГМ 15, 100°С, 4 ч.)

Рисунок 2. Влияние концентрации уксусной кислоты на выход и состав целлюлозных продуктов делигнификации древесины осины в присутствии катализатора: 2 % мас. H_2SO_4 (а) и 1 % мас. TiO_2 (б) при 100 °С, 4 ч. (а - H_2O_2 4% мас., ГМ 10, 100 °С, 4 ч.; б- H_2O_2 5 % мас., ГМ 15, 100 °С, 4 ч.)

Рисунок 3. Влияние гидромодуля на выход и состав целлюлозных продуктов делигнификации древесины осины в присутствии катализатора: 2 % мас. H_2SO_4 (а) и 1 % мас. TiO_2 (б) при 100 °С, 4 ч. (а – H_2O_2 4% мас., CH_3COOH 25% мас., 100 °С, 4 ч.; б- H_2O_2 5 % мас., CH_3COOH 25 % мас., 100 °С, 4 ч.)

Рисунок 4. Изменение содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах, полученных делигнификацией древесины осины в присутствии катализаторов: 2 % мас. H_2SO_4 (а) и 1 % мас. TiO_2 (б) (а – H_2O_2 4% мас., CH_3COOH 25% мас., ГМ 10; б - H_2O_2 5 % мас., CH_3COOH 25 % мас., ГМ 15)

Рисунок 5. Температурные зависимости констант скоростей пероксидной делигнификации древесины осины в присутствии катализаторов: 1–2 % мас. H_2SO_4 и 2 – 1 % TiO_2 . Условия процессов приведены в таблице 3.

Рисунок 6. Поверхности отклика зависимости содержания целлюлозы в целлюлозном продукте от концентрации H_2O_2 в делигнифицирующем растворе и гидромодуля: а – катализатор H_2SO_4 ; б – катализатор TiO_2 .

Рисунок 7. Поверхности отклика зависимости содержания лигнина в целлюлозном продукте от концентрации H_2O_2 в делигнифицирующем растворе и гидромодуля: а – катализатор H_2SO_4 2 % мас.; б – катализатор TiO_2 1 % мас.

Рисунок 8. ИК спектры образцов целлюлозы, полученных пероксидной делигнификацией древесины осины при 100 °С в присутствии катализаторов TiO_2 (1) и H_2SO_4 (2), а также МКЦ «Vivarur» (3)

Рисунок 9. Дифрактограммы образцов целлюлозы, полученных пероксидной делигнификацией древесины осины при 100°С в присутствии катализаторов TiO_2 (1) и H_2SO_4 (2), а также МКЦ «Vivarur» (3)

Рисунок 10. РЭМ изображения образцов целлюлозы, полученных пероксидной делигнификацией древесины осины при 100°С в присутствии TiO_2 (а), H_2SO_4 (б) и промышленной МКЦ «Vivarur» (в)

Рисунок 11. Динамика разложения H_2O_2 в среде « $H_2O_2 - CH_3COOH - H_2O$ » при различных температурах (пунктирная кривая – без катализатора; сплошная - в присутствии катализатора TiO_2)